

DIALOG(R)File 352:Derwent WPI
(c) 2005 Thomson Derwent. All rts. reserv.

010368864

WPI Acc No: 1995-270225/199536

XRAM Acc No: C95-122436

XRPX Acc No: N95-207894

Compsns. useful as non-linear optical materials - contain metal particles with specified no. ave. particle size, polymers, pref. PVP and particulate base material obtd. from sol

Patent Assignee: BASF AG (BADI)

Inventor: FISCH H; HAAS K; SCHROF W; WUENSCH J

Number of Countries: 002 Number of Patents: 002

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
DE 19501802	A1	19950803	DE 1001802	A	19950121	199536 B
JP 8240823	A	19960917	JP 9513971	A	19950131	199647

Priority Applications (No Type Date): DE 4402887 A 19940201

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan Pg	Main IPC	Filing Notes
DE 19501802	A1	5	G02F-001/35	
JP 8240823	A	5	G02F-001/35	

Abstract (Basic): DE 19501802 A

The use of compsns. (I) contg. (A) metal particles with a no. average dia. of below 100 nm (B) polymers and (C) particulate base materials obtd. from a soln, as non-linear optical (NLO) materials is claimed. Also claimed is the use of coatings, films or foils contg. (I) as NLO materials.

USE - Used as NLO materials, e.g. in optical switches, optically operated computers, light guides, etc.

ADVANTAGE - Enables the prodn. of NLO materials contg. metal particles in the nanometer size range.

Dwg.0/0

Title Terms: COMPOSITION; USEFUL; NON; LINEAR; OPTICAL; MATERIAL; CONTAIN; METAL; PARTICLE; SPECIFIED; NO; PARTICLE; SIZE; POLYMER; PREFER; PVP; PARTICLE; BASE; MATERIAL; OBTAIN; SOL

Derwent Class: A89; L03; P81; T01; V07

International Patent Class (Main): G02F-001/35

International Patent Class (Additional): B22F-009/24; C08K-003/08; C08K-003/22; C08K-003/36; C08L-039/06

File Segment: CPI; EPI; EngPI

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-240823

(43) 公開日 平成8年(1996)9月17日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 2 F 1/35	5 0 3		G 0 2 F 1/35	5 0 3
B 2 2 F 9/24			B 2 2 F 9/24	Z

審査請求 未請求 請求項の数1 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平7-13971

(22) 出願日 平成7年(1995)1月31日

(31) 優先権主張番号 P 4 4 0 2 8 8 7 . 3

(32) 優先日 1994年2月1日

(33) 優先権主張国 ドイツ (D E)

(71) 出願人 590001212

ビーエーエスエフ アクチェンゲゼルシャ
フト

ドイツ連邦共和国 ルートヴィッヒスハー
フェン カールーボッシューストラーセ
38

(72) 発明者 ヘルベルト、フィッシュ

ドイツ、67157、ヴァヘンハイム、イン、
デア、エーゼルスヴァイデ、8

(72) 発明者 ヴォルフガング、シュロフ

ドイツ、67271、ノイライニンゲン、イン、
デン、シエルメネッケルン、38

(74) 代理人 弁理士 田代 蒸治 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ナノメータ粒度範囲内の金属粒子を含有する組成物の使用

(57) 【要約】

【目的】 公知の組成物はただ溶液で記載されており、
僅かに安定であるにすぎない。また金属粒子を低い濃度
で含有しているにすぎず、その金属粒度も確実に制御す
ることはできない。本願は上記欠点を改善した組成物を
提供すること。

【構成】 A) 平均値として計算して、100nmより
小さい平均直径の金属粒子、

B) ポリマーおよび

C) 担体物質のゾルから得られる、粒子状担体物質を主
たる成分としナノメータ粒度範囲内の金属粒子を含有す
る組成物を非線形光学材料としての使用すること。

BEST AVAILABLE COPY

【特許請求の範囲】

【請求項1】 主要な成分として

A) 数平均値として計算して、100nmより小さい平均直径の金属粒子、

B) ポリマーおよび

C) 担体物質のゾルから得られる粒子状担体物質を含有する組成物の非線形光学材料としての使用。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明はナノメータ粒度範囲内の金属粒子を含有する組成物の使用に関するものである。

【0002】金属が酸化段階0にあり、かつそれが極めて狭い粒度に分布を有する、極めて微細な金属粒子は多くの用途、例えば電子光学のために重要である。

【0003】

【従来技術】ナノメータ粒度範囲内の金属粒子を製造できることは公知であり、その際、それが比較的大きな粒子に団結するのを防止するために、色々な方法を適用することができる。こうして多くの化学的研究において色々なポリマー例えばポリビニルピリジンあるいはポリビニルピロリドンの、液中コロイド状にある、銅、銀または金粒子の安定性に与える影響が研究された。ナノメータ粒度範囲内の金属粒子をポリマーマトリックスに含有するフィルムは、Kunzらにより製造された(J. Colloid and Interface Science (1993)、156、Seite 240)。二酸化チタンの存在で硝酸銀の光化学的還元の際金属銀が生成するという事はClarkらにより見出された(J. Catalysis (1965) 4、Seite 691)。

【0004】これまで公知の組成物はただ溶液で記載されているか、またはただ僅かに安定であるにすぎない。さらに公知の組成物は金属粒子を低い濃度で含有しているにすぎない。またその金属粒度も確実に制御することはできない。

【0005】ナノメータ粒度範囲内の金属粒子を含有する組成物を非線形光学材料として使用することは、これまでなお公知ではない。

【0006】非線形光学は全く一般には電磁場および物質の交互作用に関し、光度に依存する屈折率を生じることができる。R. N. PrasadおよびD. J. Williamsは、刊行文献“Introduction to nonlinear optical effects in molecules and Polymers” (Wiley 1991) でこの主題全般への詳しい情報を与えている。

【0007】3次の誘電磁化率 $\chi^{(3)}$ を有する物質は、強度依存の屈折率を持つ。 $\chi^{(3)}$ は分子構造、結晶構造、光の振動数および温度に依存する一種の物質定数である。それは公知のように“4-波-混成法”(Deg

enerate Four Wave Mixing, DFWM) または周波数3倍実験(Third Harmonic Generation THG; $\chi^{(3)}$)を援用して確定することができる。これらの方法は、例えばPrasadおよびWilliamsにより“Introduction to nonlinear optical effects in molecules and polymers” (Wiley 1991) に原理的に記載されている。高い $\chi^{(3)}$ 値を有する物質は、殊に純粋な光スイッチの製造、ひいてはまた光学的に作動するコンピュータに使用するのに適している。さらに、この種の物質のための使用可能性は、例えばD. -R. Ulrichにより“Molecular Crystals and Devices”、1988(180) 1~31に記載されている。

【0008】非線形光学材料(ここでは: 光学素子における高い $\chi^{(3)}$ 値を有する物質)の使用のためには、色々な物質特性の組合せを必要とする。それ故高い $\chi^{(3)}$ 値だけが決して光学的部品の要求を満足させるものではない。それに加えて緩和ひいてはまた開閉時間は極めて小さくなくてはならない(ヘムト秒の範囲)し、吸収、散乱等による光学的損失は最小であるべきで、特に層の形、例えば光導液体の材料の良好な加工性が与えられているべきである。

【0009】該材料の塗布は、一般に、電子工学工業で色々な基板に薄膜を製造するのに使用される、色々な薄膜技術を使用して行う。光学的材料のための層の製造のために比較的簡単な方法は、いわゆるスピコート法である。この方法は、純粋な非線形の光学的に活性な材料がまたは透明なマトリックスポリマー及びNLO-材料からの混合物から構成される均一で、透明な層を形成する。この方法は工業技術的に実施するには、被覆すべき物質を純粋にまたはポリマーと組み合わせて均一に溶解しなければならない。スピコート法で得られる被膜の被膜厚は、溶液のレオロジー的特性ならびに被覆する際の基板の回転速度に依存する。

【0010】また被覆厚 $>1\mu\text{m}$ を有するフィルムを製造するためにはドクターナイフないしは鑄造技術も使用することができる。被覆終了後は、亀裂生成ないし不均一性を防止するため、一般に注意深い乾燥に留意しなければならない。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】従って本発明の課題は、ナノメータ粒度範囲内の金属粒子を含有し、非線形光学材料として使用できる組成物を提供することであった。

【0012】

【課題を解決するための手段】本発明の目的は、主要な成分として

A) 数平均値として計算して、100nmより小さい平

均直径の金属粒子、

B) ポリマーおよび

C) 担体物質のゾルから得られる粒子状の担体物質を含有する組成物を非線形光学材料として使用することにより達成された。

【0013】成分A

成分Aとして本組成物は、100nmより小さい平均粒度（数平均値）を有する金属粒子を含有する。70nmより小さい、特に50nmより小さい平均直径（数平均値）を有する金属粒子を含有するものが有利である。一般には該金属粒子は8~30nmの平均直径（数平均値）を有する。しかしまた、該平均直径はそれよりほんの少し下にあってもよく、例えば3nmでもよい。

【0014】一般には、該金属粒子の大きさ分布は極めて狭い。

【0015】単分散又はほぼ単分散の金属粒子が有利である。

【0016】金属としては、原則的にすべての金属が考えられるがしかし遷移金属が有利である。特に有利には周期系の（JUPAC表1985）第8~12族の遷移金属である。その中で特に鉄、レニウム、イリジウム、パラジウム、白金、銀及び金を挙げることができる。もちろん、異なる金属の混合物も本発明による組成物に含有されていてもよい。金属粒子は、例えば金属塩を酸化段階0の金属に還元することにより得ることができる。有利には還元は溶液で行う。それ故特に可溶性の金属塩を金属粒子の製造のために使用する。これらのうち可溶性の硝酸塩、ハロゲン化物または酢酸塩を使用する。特に有利には、硝酸塩および塩化物を使用する。適する金属塩の例は、 AgNO_3 、 HAuCl_4 、 H_2PtCl_2 、 RhCl_3 または PdCl_2 である。また、異なる金属塩の混合物を使用することも可能である。それによって合金様の金属粒子を得ることができる。

【0017】溶剤としては、例えば水、アルコール、例えばメタノール、エタノール、*n*-プロパノール、*i*-プロパノール、*n*-ブタノール、*i*-ブタノールまたはアミルアルコールで、このうち有利にはエタノール、または異なる溶剤の混合物、特に水とエタノールの混合物を使用することができる。

【0018】還元は化学的にもまたは光化学的にも行うこともできる。その際、無機の同様にまたは有機の還元剤も適している。例えばホルムアルデヒド、クエン酸ナトリウム、ヒドラジン、または尿素が適する還元剤の例である。

【0019】特に有利には、還元を光化学法で行う。このためには一般に金属溶液を高エネルギー放射線、有利にはUV光で照射する。作用する高エネルギー放射線は選ばれた狭い波長範囲、例えば一定の波長、または広い波長範囲のいずれかを有することができる。放射線源としては、例えば水銀蒸気ランプ、または有利には市販の

UVランプを使用することができる。普通は300~400nm、有利には320~380nmの波長の光で照射する。照射の時間は、殊に溶液の濃度に依存する。一般に、還元は0.5~5時間の照射時間の後に終了する。

【0020】一般には還元を室温で行うが、また若干低い温度、例えば10℃までまたは若干高い温度、例えば40℃までで行うことができる。

【0021】通例は還元は酸または塩基を添加せずに行うことができる。

【0022】本発明による使用のために適する有利な組成物は、金属粒子1~80重量%を含有する。特に有利な組成物は、金属粒子1~20、特に5~15重量%を含有する。

【0023】成分B

本発明の組成物は、別の成分としてポリマーを含有するが、そのうち特に、その主鎖または側鎖に極性の基を含有するポリマーが適している。

【0024】有利なポリマーにはポリアミドがある。この種のポリアミドは、部分結晶質もまた無定形の樹脂も包含する。脂肪族もまた同様に部分芳香族ポリアミドまたはコポリアミドも使用することができる。有利なポリアミドは脂肪族コポリアミド、部分芳香族ランダムコポリアミドまたはホモポリアミドまたはイオン変性コポリアミドである。

【0025】特に適しているのは、例えば1,6-ヘキサメチレンジアミンおよびアジピン酸からなるポリアミド（PA66）ならびにε-カプロラクタムからなるポリアミド（PA6）およびそのジアミン成分が例えば4,4'-ビスアミノジ（1,1'-シクロヘキシレン）メタンおよびその酸成分がアジピン酸であるポリアミドをベースとするコポリアミドである。これらの統計的コポリアミドは、例えばPA66/PA6/PA136を1:1:1のモル比で含有することができる。

【0026】同様に、ポリスチレンまたはそのコポリマーも成分Bとして使用することができる。適するポリスチレンは、スチレンまたはスチレン誘導体、例えばα-メチルスチレン、*t*-ブチルスチレンまたはクロロスチレンから製造することができるものである。

【0027】同様にポリアクリレートも成分Bとして本組成物に含有させることができる。特にアクリル酸またはメタクリル酸のアルキルエステルをベースとするポリマーを挙げることができる。これにはメチルエステル、エチルエステル、*n*-プロピルエステル、*i*-プロピルエステル、*n*-ブチルエステル、*i*-ブチルエステルまたは*t*-ブチルエステルが挙げられる。ブチル、特にアクリル酸またはメタクリル酸の*t*-ブチルエステルをベースとするポリマーが有利である。その他に、アクリル酸またはメタクリル酸のアルキルエステルをベースとし、該アルキル基の末端に1または2置換のアミノ基を

持つポリマー、特に（ジアルキルアミノ）エチルメタクリレートも考えられる。これらのうち（ジ-C₁-ビス-C₁₀-アルキルアミノ）エチルメタクリレートは特に有利である。特に（ジメチルアミノ）エチルメタクリレートまたは（ジエチルアミノ）エチルメタクリレートが適する。

【0028】ビニル化合物、例えばN-ビニルカプロラクタム、ビニルピリジン、N-ビニルピロリドン、ビニルアミン、N-ビニルイミダゾール、N-ビニルメチルイミダゾールまたはビニルアセテートのポリマーおよびコポリマーも同様に使用することができる。

【0029】そのほかにポリオキシアルキレン、有利にはポリオキシメチレンは本組成物で成分Bとして適している。

【0030】ポリアリールエーテルは適するポリマーの他のグループをなす。そのうちポリフェニルエーテルまたはポリアリーレンエーテルスルホンが有利である。特に極性基、例えばOHまたはSO₃-H基で官能化されたポリアリーレンエーテル、またはポリアリーレンエーテルスルホンが適している。

【0031】またランダムまたはブロックコポリマーならびに異なるポリマーの混合物も本浴い物中に含有されていてもよい。特に有利である、ポリビニルピロリドンならびに、N-ビニルピロリドン、N-ビニルカプロラクタム、N-ビニルイミダゾール、アクリル酸アルキルエステルおよびメタクリル酸アルキルエステルのグループから選ばれるモノマーをベースとするコポリマーである。

【0032】ポリマーはそれ自体公知であり、一般に分子量（重量平均値）20000~1500000、有利には40000~1200000を有する。同様これらのポリマーの製造はそれ自体公知であるか、ないしはこれらのポリマーを常法で製造することができるから、ここではただ関係文献を参照することにとどめる。

【0033】一般には本組成物中の成分Bの割合は1~98重量%、有利には10~90重量%である。全く有利な組成物はポリマー30~80重量%を含有する。

【0034】成分C
成分Cとして本組成物は、担体物質のゾルから得られる粒子状の担体物質を含有する。

【0035】金属酸化物、特に二酸化チタンまたは二酸化ケイ素であるが、また異なる金属酸化物の混合物も成分Cとして使用することができる。

【0036】粒子状担体物質の製造は、いわゆるゾル-ゲル法により行うことができる。この方法は一般に公知である。（例えばBrinker, Scherer: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing, Academic press 1990参照）。有利には金属アルコキシド、例えばチタンテトラアルコキシド、

例えばチタンテトラ-S-ブチレート、チタンテトラ-n-ブチレートまたはチタンテトラエチレートまたはケイ素テトラオキシド、例えばテトラメトキシシラン、ケイ素テトラプロピレート、有利にはケイ素テトラエチレートを適当な溶剤に溶解する。また同様なやり方で、チタンまたはケイ素のオリゴマーアルコキシドも使用することができる。これには例えばオリゴマーチタンテトラブチレートまたは相応するケイ素テトラエチレートも考えられる。水の添加により、アルコキシド金属が相応する酸化物に加水分解および縮合し、該酸化物は固体としてコロイド状に溶液に懸濁し、いわゆるゾルとして存在する。またこの過程は酸例えば塩酸または酢酸によりあるいはまた塩基を使用することにより触媒することができる。適当な塩基は水酸化ナトリウムである。一般には反応は温度5~80℃、有利には25~80℃で行う。該反応は普通は1~5時間の後に終了する。一般に当業者に公知のように、粒度は反応パラメータによって制御できる。該粒度は、例えば温度、圧力、攪拌速度、成分の配量時間あるいはまた濃度にも影響される。一般には粒子状の担体物質は2~80nmの粒度（数平均値）を有する。有利には該粒度（数平均値）は2~50nm、特に2~20nmの範囲内にある。粒子状の担体物質の製造のための溶剤としてはAで挙げたものが適する。

【0037】本組成物は一般に粒子状の担体物質1~40重量%を含有する。有利には、本組成物の成分Cの割合は1~30、特に5~30重量%である。

【0038】主要な成分A~Cの他に、本組成物は成分A~Cに対して、尚10重量%まで、有利には1~4重量%の他の添加剤または加工助剤を含有することができる。このために特にアルコールに可溶のフィルム成形助剤あるいはまた電気的または磁気的特性に影響を与える充填剤がある。これには例えば強誘電性充填剤例えばチタン酸バリウムまたは繊維状強磁性体例えばFe₂O₃またはFe₃O₄を挙げることができる。

【0039】本組成物の製造は、一般に粒子状の担体物質のゾルを製造することにより行う。このことはホリマーCの存在で行うことができる。しかしまた成分Cをゾル-ゲル反応の終了後でも加えることができる。金属塩の還元すべき均一の溶液を一般にはゾル-ゲル反応の終了後に加える。しかしまた、固形の金属塩をゾルに加え、均一に溶解することもできる。金属塩の金属粒子への還元は一般にそのつどの溶剤、その中に溶けているポリマーならびにそのつどの担体物質のゾルの存在で行う。引き続いて溶剤を除去することができる。しかしまた、溶剤を還元前に除去することも可能である。この変法は、特に金属塩の光化学的還元の際有利である。

【0040】その際、金属粒度は担体物質Cの粒度に依存する。担体物質の粒度が小さくなる程、金属粒子はそれだけ小さくなる。本組成物における金属粒子の分布は一般に均一かまたはほぼ均一である。

【0041】本組成物は良好な加工性ならびに、その金属粒子が塊になる傾向がないかまたはただほんの僅かであることで優れている。

【0042】例えば本組成物で、担体のゾルをポリマーおよび金属塩溶液と一緒に相応する表面に塗布し、溶剤を除去し、引き続いて還元を例えば光化学的に行うことにより表面被覆することができる。しかしまた本組成物を還元の後および溶剤の除去前または後で被覆すべき表面に塗布することにより被膜を製造することも可能である。このことは例えば平板状の表面の場合にはドクターブレードまたは円筒形表面の場合には壁面移動式ロータにより行うことができる。表面をスピンコーティングにより被覆するのが有利である。

【0043】本発明によれば、本組成物は非線形光学材料として使用する。これから製造された被膜、フィルムまたはシートを非線形光学材料として使用するのが特に有利である。

【0044】

【実施例】

実用技術的試験

UV吸収スペクトルをHewlett Packard社のUV/VIS分光光度計8450Aで記録した。粒度は電子顕微鏡写真を使用して決定した。

【0045】金属粒子の含量は、組成物を800°Cで灰化して決定した。被膜はMikasa社のスピンコータを使用して毎分1500回転および90秒のスピンニング時間で静止基板（硝子板またはケイ素ウエハー）上に製造した。

【0046】 $x^{(3)}$ 値は4-波-混合法を使用して決定した。

【0047】例1

担体物質のゾルの製造

溶液1

テトラヒドロキシシラン4.24g (0.02モル) をエタノール20.3gに溶解し、1重量%のHCl、0.77gを混合し攪拌（400回/分）および還流下に3時間で加水分解し縮合させた。

【0048】溶液2

テトラエチルオルトチタネート0.184g (8.1・10⁻⁴モル) および、平均分子量 $M_n=360000$ g/モルおよび $M_w=1.3 \times 10^6$ g/モルで特徴付け

られるポリビニルピロリドン（例えばBASF社の市販品ポリビニルピロリドンK90）3.0gをエタノール20.3gに400回/分で攪拌しながら均質に溶解した。

【0049】引き続いて、溶液1および溶液2を混合し、2時間室温で加水分解させた。

【0050】組成物の製造

ゾル-ゲル反応の終了の後、硝酸銀0.75g (4.4ミリモル) を加え、均質に溶解した。引き続いて、基板を被覆し、溶剤を真空中で乾燥により除去し、23°Cで12時間波長365nmのUV光で照射した。

【0051】こうして褐色の被膜を得た。生じた銀粒子は、450nmでの吸収最大値を有する銀に特徴あるUV吸収スペクトルを示した。銀粒子の平均粒度（数平均値）は10nmであった。被膜の銀含有量は9.1重量%（理論量の91%）であった。 $x^{(3)}$ 値は 2.3×10^{-8} esuであった。

【0052】例2

例1を繰り返したが、但し硝酸銀の代りにHAuCl₄ 0.86g (2.2モル) を使用し被膜を6時間だけ照射した。生じた金粒子は特有な530nmでの吸収最大を有するUV吸収スペクトルを示した。金粒子の平均粒度（数平均値）は5nmであった。被膜の金含有率は7.8重量%（理論量の92%）であった。 $x^{(3)}$ 値は 2.3×10^{-8} esuであった。

【0053】比較例

ゾル-ゲル法によらないで製造した粒子状担体物質の使用

硝酸銀24mg (1.4・10⁻⁴モル) を、水40gおよびメタノール10gからの混合物に攪拌しながら室温で溶解した。この溶液に二酸化チタン（粒度10~30μm、球状）100mg (1.25・10⁻⁸モル) を加えた。生じた懸濁液を水酸化アンモニウムでpH値11に調整し、3時間攪拌しながら365nmの波長のUV光で照射した。

【0054】照射の過程で懸濁物が灰色に変色した。攪拌機を停止すると、固形物が沈降した。

【0055】乾燥した固形物の電子顕微鏡写真は、表面が銀で被覆された二酸化チタン粒子を示した。その粒度は明らかに10μmより大であった。

フロントページの続き

(72) 発明者 カール・ハインツ・ハース
ドイツ、68199、マンハイム、ラインゴル
トシュトラッセ、134

(72) 発明者 ヨーゼフ・ヴェンシュ
ドイツ、67105、シファールシュタット、グ
ライヴィッツァーシュトラッセ、4